

· 工作经验 ·

浅析水质自动监测站水样的比对误差来源

张江龙

(厦门市环境监测中心站, 福建 厦门 361004)

中图分类号: X 830

文献标识码: C

文章编号: 1006-2009(2005)06-0044-01

厦门市环境监测站进行了水质自动监测仪与实验室分析间的实际水样比对实验, 目的是保证两者间的分析结果具有一致性, 使水质自动监测仪能提供准确、可靠的监测结果。

1 水样采集和保存

实验室分析水样的采样位置与水质自动监测仪一致, 水样保存同《水和废水监测分析方法》(第四版)。两者的质控程序内容也一致。

2 水样比对实验的误差来源

水质自动监测站五参数在线自动分析仪采用美国 YSI 公司 6600 EDS 型多参数水质监测仪。

2.1 高锰酸盐指数 (M_n) 比对误差

在分析了 M_n 的比对结果后, 发现水质自动监测仪的 M_n 结果均低于实验室测定值。分析原因主要是水样的氧化效率不同, 调节两者水样的加热温度 (92°C) 和加热时间 (23 min) 一致后, 存在误差明显减小。

2.2 总磷与总氮比对误差

水样中总氮测量值若落在水质自动监测仪的最佳测量范围时, 则能获得良好的比对结果。而水样中总磷第 1 次比对结果合格率只有 75% (见表 1), 原因是测量总磷的程相对于水样测量值定得较高, 水样测量值落在仪器最佳测量范围之外。

由于河水水质变化, 第 2 次比对样品的测量值比第 1 次高, 测量值落在仪器最佳测量范围附近, 第 2 次水样的比对结果合格率为 87.5%。为保证总磷测定结果准确, 正确选择仪器量程是较好的解决办法。

2.3 氨氮比对误差

氨氮比对结果不理想。第 1 次水样比对结果误差偏大是因为水质自动监测仪的分析方法与实验室分析方法不同。氨氮第 1 次水样比对结果的实验室间相对偏差合格率只有 60.9%, 第 2 次采用相同的水杨酸-次氯酸盐光度法后, 合格率达到 83.3%。

2.4 总有机碳比对误差

总有机碳存在的系统误差与分析方法中的氧化处理不同有关。水质自动监测仪用过硫酸钠紫外消解法(湿法), 经过预处理的水样仍有一定浊度, 混浊水样使样品基质接收的紫外光强度降低, 有机碳氧化缓慢或不完全, 致使水质自动监测仪的测量值偏低; 实验室采用高温燃烧氧化法(干法), 氧化效率高。通过对大量水样比对分析, 水质自动监测仪的总有机碳测量值总体上比实验室测定值低 35% 左右, 据此对水质自动监测仪的测量值作了修正, 修正后的比对结果相对偏差在 $-13.0\% \sim 9.69\%$ 之间, 合格率为 100%。修正公式为:

修正值 = $1.54 \times$ 水质自动监测仪的测量值
水质自动监测仪与实验室分析结果见表 1。

表 1 水质自动监测仪与实验室分析的比对结果^① ($n=24$)

项目	高锰酸盐指数		氨氮		总磷		总氮	总有机碳
	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次		
精密度误差范围 %	-24.8~2.11	-3.7~14.3	-21.5~67.9	-25.7~10.3	-30.0~11.0	-20.0~5.68	-18.0~13.3	-13.0~9.69
样品合格率 %	41.7	100	60.9	83.3	75	87.5	95.8	100

① 水站实际水样比对验收标准: 水样精密度误差值 $\leq 15\%$ 。

收稿日期: 2004-11-24; 修订日期: 2005-09-10

作者简介: 张江龙 (1976-), 男, 福建厦门人, 工程师, 大学, 从事水质自动监测和自动监测仪器分析工作。